ÜBER DIE BEIM

SCHMELZEN VON EIWEISS MIT KALI

SICH BILDENDE FLÜCHTIGE SUBSTANZ

UND ÜBER DAS

PINAKON UND DEN ALKOHOL DES ACETOPHENON'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

CARL KLIPPEL

AUS MAINZ.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Seinem theuren Vater

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in dem chem. tech. Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe ausgeführt. Sie entstanden auf die Anregung und unter der Anleitung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Engler. Es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben meinen tiefgefühltesten Dank öffentlich auszusprechen für die mir während meiner ganzen Studienzeit erwiesene Theilnahme, sowie für die Anregung und stete Förderung dieser Untersuchungen.

Ueber die Natur der flüchtigen Substanz, die sich bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Eiweissstoffe bildet, wurden in der letzten Zeit verschiedene Ansichten aufgestellt, deren Klärung dadurch besonders erschwert wurde, dass die Ausbeute an der fraglichen Verbindung immer sehr gering und ihre Reinigung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden war. Bereits im Jahre 1849 that F. Bopp[1]) in einer Abhandlung über die Eiweissstoffe eines Körper's Erwähnung, welcher bei der Einwirkung des Aetzkali's auf dieselben behufs Gewinnung des Leucin's und Tyrosin's sowohl, als auch unter den Fäulnissproducten des Eiweisses auftrat und sich durch den höchst penetranten Geruch bemerkbar machte, welcher in beiden Fällen das entweichende Ammoniak begleitete. Dieselbe Beobachtung machte Hinterberger[2]) bei gleicher Behandlung der Hornsubstanzen und wiewohl es Bopp auch gelang, diesen Körper durch mehrfache Rectification des Destillats und schliesslich durch Ausschütteln desselben mit Aether, nach dem Verdunsten des letzteren, zu isoliren, so verfolgte er denselben doch nicht weiter, da er befürchtete, ihn auf diese Weise nicht in derjenigen Menge erhalten zu können, welche nöthig ist, um gründlichere Untersuchungen damit anzustellen.

---

[1]) Anm. d. Ch. u. Phil. Bd. 69. S. 21.

[2]) Anm. d. Ch. u. Ph. Bd. 71. S. 76.

W. Kühne[1]) war es, welcher wiederholt auf diesen Körper aufmerksam machte und zwar im Jahre 1867 in einer Abhandlung, in welcher er, gestützt auf zahlreiche Untersuchungen, die Thatsache, dass das Pankreas die Eiweisstoffe verdaut, ausser allem Zweifel stellte und bei einer hierzu vorgenommenen Digestion des Bluteiweisses mit Pankreas auch das Entstehen des von Bopp angedeuteten Körpers beobachtete. Ja es war ihm sogar möglich, mit dem bei der Destillation der Eiweissstoffe mit zersetztem Pankreassecrete erhaltenem Destillate die Identität des darin befindlichen „Indol's" mit dem von Baeyer entdecktem durch Reactionen qualitativ nachzuweisen, welche Thatsache noch durch die in dieses Gebiet einschlagenden Arbeiten von Nencki und Radziejewski[2]) unterstützt wurde. Diese gewonnenen Erfahrungen über das Auftreten des Indol's unter den Verdauungsproducten und der Verdauung des Eiweisses durch Pankreas veranlassten Jaffé und Nencki[3]) die Ansicht aufzustellen, dass das Indol ein normal sich bildendes Product der Verdauung ist und sie erklärten somit das Vorkommen des Indigblau's resp. Indican's im normalen Harn und das vermehrte Vorkommen obiger Körper im Harn derartig, dass das im Darm bei der Verdauung entstehende Indol resorbirt, im Blute zu Indigblau oxydirt und mit Zucker gepaart als Indican ausgeschieden werde nach der denkbaren Gleichung:

$$C_8H_7N + 2O = C_8H_5NO + H_2O.$$

Ein Prozess, welcher nach ihren Ansichten sich auch ausserhalb des thierischen Organismus durch Ueberführung des Indol's in das Indigblau mittelst oxydirender Agentien verwirklichen lassen müsste, wodurch die Richtigkeit ihrer Ansicht demnach bewiesen worden wäre.

[1]) Virchow's Archiv. Bd. 39. S. 165.
[2]) Berl. B. 1874 S. 1596.
[3]) Berl. B. 1874 S. 1596.

Um vorläufig diese Ansicht zur Gewissheit zu erheben, wurde das von Baeyer entdeckte Indol von Jaffé dem thierischen Organismus subcutan injicirt und in der That war die Folge hiervon eine vermehrte Bildung des Indigblau's im Harn, eine Beobachtung, die durch Versuche von H. Fudakowski und T. Hering[1]) in Warschau bestätigt wurde. Oxindol und Dioxindol zeigten, von Masson[2]) auf gleiche Weise verwendet, dieselbe Erscheinung. Wie bereits erwähnt, war es aber nicht möglich gewesen, das Indol in für die Analyse hinreichenden Mengen darzustellen, weder durch Rectificationen der erhaltenen Destillate, noch durch Ausschütteln mit Aether und man musste sich hinsichtlich des Nachweises des Indol's in den Verdauungsflüssigkeiten mit den dem Indol eigenen, von Baeyer angegebenen und durch Kühne und Nencki erweiterten Reactionen begnügen. Jedoch gelang es wiederum W. Kühne, das Indol, wenn auch nur in geringem Maase, in gehöriger Reinheit aus den Verdauungsflüssigkeiten darzustellen und ferner stellte er gegenüber der Ansicht von Nencki und Jaffé fest, dass das Indol kein unbedingtes Product der Verdauung ist, sondern führte die Entstehung des Indol's im Darm auf die Pankreasfermente selbst und ferner auf die Gegenwart niederer Organismen, vornehmlich der Bacterien, zurück, da er in der Lage war durch zahlreiche Versuche zu constatiren, dass die Eiweissstoffe kein Indol mehr liefern, wenn bei der Einwirkung des Pankreassaftes alle organisirten Fermente fern gehalten werden. Indem somit Kühne die Bildung des Indol's bei der Verdauung in die Kategorie der Fäulnisserscheinungen rechnete, war es doch anderseits wahrscheinlich, dass das Indol ein Spaltungsproduct des Eiweisses ist, wie Bopp ja bereits

[1]) Zeitschr. d. lembg. Apothekerverein IV. Jahrg. S. 16.

[2]) Arch. d. Physiologie etc. Bronn. Sequart, Charcot. Vulpian. Nov. 74.

das Auftreten dieses Körpers bei der Einwirkung von Aetzkali auf das Eiweiss zu beobachten Gelegenheit hatte, und es gelang auch Kühne [1]) bei Wiederholung der Versuche Bopp's aus einer Reihe von Eiweisskörpern durch schmelzendes Aetzkali in reichlicher Menge ein Destillationsproduct mit den dem Indol eigenthümlichen Reactionen zu gewinnen.

Durch Extraction mit Aether und Umkrystallisiren auf Wasser vermochte er das Indol in Substanz darzustellen und dessen wahrscheinliche Idendität mit dem von Baeyer entdeckten nachzuweisen. Gleichzeitig fanden Nencki und Frankiewicz [2]) eine Methode auf, das Indol aus dem Eiweiss durch Pankreasfäulniss rein darzustellen. Sie digerirten Eiweiss mit Pankreas Tage lang bei 40—45° C., versetzten darauf die Flüssigkeit mit Essigsäure, um die Eiweissstoffe in Lösung zu halten, destillirten die Flüssigkeit auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volum's ab, zogen das Destillat mit Aether aus und erhielten so nach dem Verdunsten des Aether's rohes Indol, welches durch Umkrystallisiren schliesslich gereinigt wurde. Auch dieses Indol verhielt sich in seinen Reactionen ähnlich, wie das von Kühne durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf die Eiweissstoffe, als auch wie das von A. Baeyer aus Oxindol erhaltene Indol. Wenn nun auch die Reactionen des auf so verschiedene Arten gewonnenen Productes einigermassen mit denen des aus Oxindol dargestellten Indol's übereinstimmen, so fiel es jedoch Bopp, wie auch Kühne [3]) bei ihren Untersuchungen auf, dass das durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf die Eiweissstoffe und das durch Fäulniss der Albumine erhaltene Indol in seinem Schmelzpunkt sehr von der Muttersubstanz des Indigblau's ab-

[1]) Berl. B. 1875. S. 206.
[2]) Berl. B. 1875. S. 337.
[3]) Berl. B. 1875. S. 206.

weiche, welche genau bei 52° schmilzt. Sowohl aus diesem Grunde, als auch der nicht genau übereinstimmenden Reactionen wegen, waren diese beiden Forscher geneigt anzunehmen, dass die auf diese Art dargestellten Krystallsublimate kein eigentliches Indol wären. Zu analytischen Beweisen war weder Bopp noch Kühne gelangt, da ihnen wohl damals das genügende Material mangelte, um gründlichere Untersuchungen damit anstellen zu können.

Engler und Janecke[1]) suchten den fraglichen Körper in grösseren Mengen darzustellen und seine Zusammensetzung und Constitution genauer zu ermitteln; insbesondere hofften sie auch, dass wenn, wie man bisher vermuthet hatte, die beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali entstehende Verbindung wirklich Indol sei, durch Oxydation dieses Productes mit Ozon nach der von Nencki aufgefundenen Methode, Indigblau in grösseren Mengen auf syntetischem Wege erhalten würde. Schon die Versuche in letzter Richtung ergaben jedoch negative Resultate und als es ihnen gelang, auch noch andere Verschiedenheiten in den Eigenschaften der in Untersuchung genommenen Substanz gegenüber dem Indigindol zu constatiren (während Analysen und Dampfdichten auf die Zusammensetzung des Indol's deuteten), kamen sie zu der Ansicht, dass hier ein von dem gewöhnlichen Indol verschiedener Körper, den sie vorläufig Pseudoindol nannten, vorliegen müsse.

Zur Zeit als Engler und Janecke ihre Untersuchung ausführten, war das beim Faulen des Eiweisses entstehende, von Secretan[2]) und von Brieger[3]) entdeckte Skatol seiner Zusammensetzung nach noch nicht bekannt und es mag dies der Grund sein, wesshalb jene die Iden-

[1]) Berl. B. 1876. S. 1411.
[2]) Arch. d. sciènces d. l. bibliothèque univ. Genf 1876. Febr.
[3]) Berl. B. 1877. S. 1027.

tität ihres Pseudoindol's mit dem Skatol noch nicht feststellen konnten. Erst Nencki[1]) machte, nachdem er selbst eingehendere Untersuchungen über das beim Faulen des Eiweisses entstehende Skatol ausgeführt hatte, auf die Identität der beim Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat sich bildenden Substanz mit dem Skatol aufmerksam, fügte jedoch hinzu, dass neben Letzteren beim Schmelzen von Blutalbumin mittelst Aetzkali immer auch Indol entstehe.

Da es mir trotz dieser Mittheilungen Nencki's immer noch fraglich erschien, ob das durch Fäulniss erhaltene Skatol wirklich identisch sei mit dem aus Eiweiss durch Aetzkali erhaltenem Körper, so unterzog ich den Letzteren einer erneuerten Untersuchung. Die Resultate derselben sind in der vorliegenden Abhandlung niedergelegt.

Darstellung des beim Schmelzen von Blutalbumin mit Aetzkali entstehenden Körper's.

Bevor ich mit der Darstellung im grossen Maassstabe begann, wurde eine Reihe von Voruntersuchungen darüber ausgeführt, welches Verhältniss zwischen Eiweiss und Aetzkali das günstigste für die Ausbeute sei. Es wurden in einzelnen Versuchen nacheinander 1 Theil Eiweiss mit 3, 4, 5 und 6 Theilen Aetzkali gemischt und geschmolzen, wobei sich herausstellte, dass bei nur 3 Theilen Aetzkali die Ausbeute keine befriedigende war, während anderseits 5 oder 6 Theile Kali sich als überflüssig erwiesen, indem 4 Theile Aetzkali die gleiche Ausbeute

[1]) Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd. 17. S. 97.

ergaben. In der Folge wurde immer nach diesem letzten Verhältniss gearbeitet.

500 Gr. der betreffenden Eiweisssubstanz wurden mit dem vierfachen Gewichte an grob gestossenem Aetzkali gemischt und das mit Wasser angefeuchtete Gemisch in gusseiserne Kessel gebracht. [1])

Nachdem der Apparat so hergerichtet war, wurde die Destillation mittelst eines Bunsen'schen Gasbrenner's eingeleitet. Alsbald trat ein lebhaftes Entweichen von Ammoniak auf, das Gemisch, in diesem Falle Blutalbumin, schwamm in zähen Klumpen auf der Oberfläche.

---

[1]) Diese Kessel haben eine innere und obere Weite von 17,5 Ctm., eine Tiefe von 20 Ctm. und eine Stärke von circa 1 Ctm., sie sind oben mit erweitertem Rande versehen, auf welchem ein etwas conisch zulaufender 20 Cmtr. hoher Eisenblechmantel durch Schrauben befestigt wurde. Auf diesem ebenfalls oben erweiterten Rande des Blechmantel's war eine abgesprengte Glasretorte als Helm mittelst eines Gemisches von Thon und Sand aufgekittet. Letzterer Kitt ist dem Gyps vorzuziehen, da der Apparat unter Anwendung des Ersteren nach stattgefundener Destillation behufs der Reinigung und weiteren Verwendung mit Hülfe von Wasser leichter auseinander zu nehmen ist, als bei Anwendung von Gyps, nur muss der dazu verwandte Thon mit Sand so mager wie nur möglich gemacht werden, um beim Erhitzen dem Reissen des Thons entgegen zu treten. Auch empfiehlt es sich, vor der Destillation den Eisenblechmantel, welcher gegenüber der directen Verbindung, einer in diesem Falle sehr grossen abgesprengten Retorte mit dem Kessel viele Vortheile gewährt, mit einem schlechten Wärmeleiter zu umhüllen, damit auf diese Weise der obere Theil des Apparates möglichst warm erhalten werden kann, was für den günstigen Verlauf der ganzen Operation von hohem Werthe ist.

Dem mit einer Kühlvorrichtung versehenen langen Retortenhalse wurde sodann eine doppelt tubulirte Vorlage gegeben, deren einer Tubus so geräumig war, dass das Ende des Retortenhalses hineinragte und mittelst eines durchbohrten Korkpfropfens verbunden werden konnte, während der zweite, engere Tubus durch ein Gasableitungsrohr mit einem Gefäss verbunden war, in dem sich stark verdünnte Salzsäure befand, um das während der Destillation in Mengen auftretende Ammoniakgas zu absorbiren.

Nach wenigen Stunden wurde jedoch die Masse homogen, das zugefügte Wasser war übergegangen, das Blutalbumin löste sich mit brauner Farbe, in dem nun in seinem Hydratwasser schmelzendem Aetzkali auf und die Einwirkung desselben auf das Blutalbumin wurde nun so energisch, dass die Flüssigkeit stark aufschäumte, während zugleich so viel Ammoniak entwich, dass noch eine zweite, mit Salzsäure gefüllte Flasche vorgelegt werden musste. Nach etwa zwölf Stunden, in welcher Zeit das Erhitzen nur mit einer äusserst schwachen Flamme unterhalten wurde, senkte sich der Schaum erst und konnte sodann die Flamme wieder allmählig verstärkt werden. Das Entweichen des Ammoniak's verlief nun ruhiger und nach Verlauf eines halben Tages konnte die Retorte bereits mit zweien nach Verlauf eines ganzen Tages mit drei Bunsen'schen Gasbrennern erhitzt werden, ohne dass ein Uebersteigen des Retorteninhaltes zu befürchten war. Nach dieser Zeit schmolz die Masse ruhig und hatte eine gelbe Farbe angenommen; sobald diese Erscheinung eintrat, war auch in dem Halse der Retorte das Auftreten der gesuchten Substanz in Form kleiner, weisser krystallinischer Blättchen zu bemerken, während das Destillat eine milchige Trübung zeigte, aus der ebenfalls diese Blättchen hervorgingen. Nun wurde so lange destillirt, bis sich am Halse der Retorte braune, von trockenen Destillationsproducten herrührende Oeltröpfchen ansetzten, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Nach dem Erkalten des Apparates wurde alsdann dem Gemische etwas Wasser zugesetzt und die Destillation von Neuem begonnen. Dies geshah so oft, als sich noch krystallinische Anflüge in dem Retortenhalse zeigten und als dieses nach 5—6 Tagen nachliess, wurde der Retorteninhalt nach Zusatz grosser Mengen Wasser, um alle Antheile von Indol zu erhalten, nochmals destillirt.

Das gesammte Destillat wurde nun mit Aether zwei

Mal ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge filtrirt, der Aether abdestillirt und die letzten Spuren desselben im Wasserbade verdampft. Nach dieser Operation resultirte ein gelbes, dickes Oel, welches zur Entfernung der Basen mit verdünnter Salzsäure gewaschen und sodann mit Wasser in einem Kolben unter Anwendung eines Rückflusskühler's gekocht wurde. Diese heiss filtrirte wässerige Lösung nahm während des Erkalten's ein stark milchiges Aussehen an und lieferte nach einigen Stunden in reichlicher Menge krystallinische Blättchen, welche nach dem Trockenen über Schwefelsäure im Exsiccator einen perlmutterartigen Glanz besitzen, sehr voluminös sind und einen äusserst penetranten an Fäces erinnernden Geruch verbreiten.

Die Ausbeute an diesen Krystallen beträgt bei Anwendung von Bluteiweiss 0,175% des angewandten Albumins, was ein relativ gutes Resultat genannt werden kann. Der Schmelzpunkt dieses Pseudoindol's liegt selbst nach fünfmaligem Umkrystallisiren constant bei 95° C. und somit bestätigt sich die Thatsache, dass der bei der Behandlung von Blutalbumin mit schmelzendem Aetzkali gewonnene Körper einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt, als das eigentliche Indol, welches schon bei 52° schmilzt.

Ausser durch seinen Schmelzpunkt unterscheidet sich diese Substanz von dem wirklichen Indol durch sein Verhalten gegen verschiedene Agentien. So wird ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn dadurch schön violett gefärbt und nicht intensiv roth, wie dies bei dem Indol der Fall ist. Rauchende Salpetersäure scheidet aus der wässerigen Indollösung einen rothen flockigen Niederschlag von Nitrosoindol aus, jedoch tritt diese Fällung bei wirklichem Indol sofort ein, während dieselbe aus Pseudoindollösung erst auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure und ausserdem erst leicht in der Wärme entsteht.

Eine fernere characteristische Reaction zur Unterscheidung der beiden Indole bildet ihr Verhalten gegen Chromsäure. Eine verdünnte Lösung dieser Säure erzeugt bei Anwendung von wirklichem Indol sofort eine hellgraue Fällung, während der durch dieselbe Säure erhaltene Niederschlag der von mir dargestellten Substanz rothbraun gefärbt erscheint und sich langsamer bildet. Die Niederschläge entstehen auch aus geringen Mengen Substanz noch in solcher Stärke, dass man meiner Ansicht nach in der Chromsäure ein weit empfindlicheres Reagens auf Indol überhaupt besitzt, als in der Salpetersäure, und dass dieses Reagens auch dazu beitragen wird, den Unterschied der beiden Körper leichter zu erkennen.

Nicht allein um einen weiteren Beleg gegen die volle Identität des Indol's mit dem von mir erhaltenen Körper beizubringen, sondern auch, um dem von Nencki gegen die Untersuchungen von Engler und Janecke[1]) gemachten Einwurf zu begegnen, (wonach dieselben ein Gemisch von Indol und Skatol in Händen gehabt haben sollen) liess ich auf den von mir erhaltenen Körper Ozon einwirken: eine Reaction, durch die Nencki Pankreasindol, Engler und Janecke das Indigindol in Indigblau überführten.

Das für meine Versuch nöthige Ozon wurde aus vollständig trockenem Sauerstoffgas in einer Simens'schen Ozonisationsröhre dargestellt. Das dem Trockenapparate abgewandte Ende der Röhre war dreimal rechtwinklich gebogen, so dass es in ein mit Quecksilber gefülltes, gläsernes Schälchen eingetaucht, mit der Spitze über das Quecksilber hervorragte. Ueber die Spitze dieses Rohres wurde zum Weiterleiten des Ozon's ein glockenartig erweitertes Glasrohr in das Quecksilber gestülpt, dessen anderes verjüngtes Ende so gebogen war, dass es bis

[1]) Berl. B. 1876. S. 1411.

fast auf den Boden eines engen Reagenscylinder's eintauchte, in welchem sich 0,1 Grm. der in Wasser suspendirten, aus Blutalbumin und Aetzkali dargestellten Substanz befand. Dieselbe wurde, um nicht etwa beigemischtes Indol beim Umkrystallisiren zu beseitigen, absichtlich in ungereinigtem Zustande, so wie sie sich beim Schmelzen des Eiweisses mit Kali im Kühlrohre abgesetzt hatte, zur Anwendung gebracht. Nachdem der Apparat in der Dunkelheit geprüft worden war und hierbei in Folge der in der Röhre eingeschlossenen starken elektrischen Spannung lebhaft leuchtete, der Apparat also gut functionirte, wurde mit der Oxydation begonnen, und durch die, die Verbindung theilweise gelöst, theilweise nur suspendirt enthaltende wässerige Flüssigkeit ein langsamer Strom von ozonisirtem Sauerstoff hindurchgeleitet. Gleich von vorneherein fiel mir das verschiedene Verhalten dieser Eiweissindole auf. Eine Wirkung war zuerst gar nicht warzunehmen, insofern die weisse Farbe der Krystallblättchen sich in kaum merklicher Weise veränderte, während bei dem Indigindol sofort durch die ersten Gasblasen eine Dunkelfärbung bewirkt wird. Erst nach mehrstündiger Einwirkung war eine Verfärbung der suspendirten Theile wahrzunehmen. Dieselben liessen, nach Trennung von dem Wasser aber auch dann weder mittelst Alkohol noch mittelst Aether eine Spur Indigblau, welches im anderen Falle aus dieser Flüssigkeit sich unlöslich ausscheidet, isoliren. Auch hieraus folgt, dass jedenfalls im Ganzen eine vom gewöhnlichen Indol verschiedene Substanz vorliegt, sowie aber auch, dass wenn man nach der Methode von Engler und Janecke verfährt, nicht wie Nencki behauptet ein Gemisch von Indol und Skatol entsteht; denn in diesem Falle hätte bei der Schärfe der Reactionen wenigstens etwas Indigblau erhalten werden müssen.

Nachdem ich auf diese Weise die Nichtidentität

meiner Substanz mit dem Indol und überhaupt die Abwesenheit des Letzteren erwiesen hatte, wurde, da mir auch die Identität mit dem Skatol immerhin noch zweifelhaft erschien, die wohlgereinigte Substanz der Analyse unterworfen. Ich wandte dabei immer Krystalle von blendend weisser Farbe an, welche selbst nach fünfmaligem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt 95° nicht veränderten.

Die Verbrennungen wurden im offenen Rohre mit Kupferoxyd und einer vorgelegten Kupferspirale ausgeführt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

1) 0,2978 Gr. der Substanz ergaben: 0,8878 Gr. Kohlensäure und 0,1906 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Kohlenstoff = 81,29%
Wasserstoff = 7,11%

2) 0,2382 Gr. der Substanz ergaben: 0,7096 Gr. Kohlensäure und 0,1470 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Kohlenstoff = 81,23%
Wasserstoff = 6,84%

3) 0,1906 Gr. der Substanz ergaben: 0,5683 Gr. Kohlensäure und 0,1190 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Kohlenstoff = 81,32%
Wasserstoff = 6,93%

4) 0,1588 Gr. dea Substanz ergaben: 0,4727 Gr. Kohlensäure und 0,970 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Kohlenstoff = 81,18%
Wasserstoff = 6,78%

C = 81,29 — 81,32 — 81,23 — 81,18 —
H = 7,11 — 6,93 — 6,85 — 6,78 —
N = — — — —

Diese Analysen stimmen ziemlich genau mit den schon früher von Engler und Janecke[1]) erhaltenen und hier nochmals mitgetheilten Resultaten überein.

Dieselben fanden:

C = 81,22 — 82,00 — 81,71 — 82,06 — — —
H = 6,46 — 6,67 — 6,30 — 7,09 — — —
N = — — — — — 10,56 — 11,48

Vergleicht man alle diese Werthe mit der procentischen Zusammensetzung des Indol's und des Skatol's,

	Indol (C_8H_7N)	Skatol (C_9H_9N)
C =	82,05	82,44%
H =	5,98	6,87 „
N =	11,97	10,68 „

so findet eine genügende Uebereinstimmung weder mit der einen, noch der andern Verbindung statt; denn für beide ist der Kohlenstoffgehalt zu niedrig, für das Indol aber ausserdem der Wasserstoff immer um ein Bedeutendes zu hoch gefunden worden. Dies führte mich zu der Vermuthung, dass die fragliche Substanz weder Indol noch Skatol sei und ich kam durch die direkte Berechnung der Atomzahlen und unter Berücksichtigung der schon früher von Engler und Janecke ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zu der Formel C_8H_8N, welche folgende prozentische Zusammensetzung verlangt:

C_8 = 81,36%
H_8 = 6,78 „
N = 11,86 „

Mit dieser Zusammensetzung stimmen wenigstens die vorliegenden elementaranalytischen Resultate genügend überein und ich hielt desshalb längere Zeit hindurch

[1]) Berl. B. 1876. S. 1417.

die oben angegebene Formel als den Ausdruck der Zusammensetzung der beim Schmelzen von Blutalbumin mittelst Aetzkali erhaltenen flüchtigen Substanz.

Nun war aber mittlerweile die schon oben citirte Abhandlung von Nencki erschienen, in welcher dieser mittheilte, dass man das auf anderem Wege nur äusserst schwer in reiner Form zu erhaltende Skatol mittelst Pikrinsäure in die, in feinen Nadeln krystallisirende, sehr schwer lösliche pikrinsaure Verbindung umwandeln könne, wobei die dem Skatol noch beigemengten Verunreinigungen in der wässerigen Flüssigkeit bleiben. Eine neuerdings dargestellte Portion der durch Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat erhaltenen, aus Wasser umkrystallisirten Blättchen wurde desshalb in diese pikrinsaure Verbindung umgewandelt.

0,5 Gr. der von mir dargestellten Substanz wurden in heissem Wasser gelöst und mit heisser, wässeriger Pikrinsäurelösung versetzt. Aus dieser Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten schöne, rothe Nadeln aus, welche, über Schwefelsäure getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, nachstehende Werthe ergaben:

0,244 Gr. der Substanz lieferten 0,4459 Gr. Kohlensäure und 0,0818 Gr. Wasser, woraus sich

49,84% C.
3,72% H

berechnen.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel

$C_9H_9N \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH$

genügend überein, welche

50,00% C.
3,33% H

verlangt.

Diesen Analysen nach unterliegt es nun allerdings keinem Zweifel mehr, dass die beim Schmelzen von Blutalbumin mit Aetzkali erhaltene Substanz wirklich Skatol

von der Zusammensetzung C_9H_9N ist und lassen sich die trotz sorgfältigster Reinigung der Substanz und sorgsamster Ausführung der Analysen erhaltenen, nicht vollkommen übereinstimmenden Werthe nur durch die Anwesenheit einer Beimischung erklären, die im Schmelzpunkt sowohl, als auch im Verhalten gegen Wasser in hohem Grade mit den Eigenschaften des Skatol's übereinstimmt, so dass eine Trennung derselben durch Umkrystallisiren unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich ist.

Bezüglich der Menge an Skatol, welche beim Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat erhalten wird, stimmen die von mir erzielten Resultate besser mit den von Engler und Janecke überein, als mit den Angaben von Nencki[1]), welcher nach dieser Methode nicht einmal zur Analyse genügendes Material erhalten haben will. Engler und Janecke gaben als günstigsten Fall 0,25% an, während ich aproximativ 0,175% Ausbeute gefunden habe, wobei ich jedoch bemerke, dass dies der Durchschnitt einer grösseren Zahl von Operationen darstellt, und dass, wie sich dies aus den im Kühlrohre angesetzten Krystallblättchen erkennen liess, bei einzelnen Schmelzprozessen, ohne dass es mir jedoch gelungen wäre die Ursuche davon aufzufinden, die Ausbeute eine entschieden grössere sein muss. Die geringe Ausbeute Nencki's mag übrigens theilweise darauf zurückzuführen sein, dass er überhaupt zu kleine Menge (25 oder 50 Gr.) Eiweiss in jedesmalige Verarbeitung nahm, sowie aber auch auf den Umstand, dass er allem Anschein nach den ersten Schmelzprozess immer ohne Zusatz von Wasser ausgeführt hat.

[1]) Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd. 17. S. 101.

Zur Zeit als ich noch der Ansicht war, dass dem beim Schmelzen von Blutalbumin mit Aetzkali entstehenden Körper die Formel C_8H_8N zukomme, versuchte ich auf analoge Weise, wie Staedel[1]) aus Acetophenon das Isoindol dargestellt hat:

$$C_8H_8O + Br_2 = C_8H_7BrO + HBr$$

Acetophenon Bromacetophenon

$$C_8H_7BrO + 2NH^3 = C_8H_7N + H_2O + NH^4Br$$

Bromacetophenon Isoindol

Durch Behandlung des Acetophenonpinakon's $(C_8H_9O)^2$ mit Brom und dann mit Ammoniak, die gesuchte Verbindung C_8H_8N zu erhalten.

$$(C_8H_9O)^2 + 2Br^2 = (C_8H_8BrO)^2 + 2HBr$$

Acetophenon-
pinakon

$$(C_8H_8BrO)^2 + 4NH^3 = 2C_8H_8N + 2H_2O \mid 2NH^4Br$$

Dieser Körper hätte dann entweder identisch oder isomer mit dem von mir durch Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat erhaltenen sein können.

Leider ergab jedoch schon die Einwirkung von Brom ein so wenig glattes Resultat, dass die darauf folgende Behandlung mit Ammoniak bis jetzt als ergebnisslos bezeichnet werden muss. Allem Anschein nach jedoch bildet sich jener, in seinen Eigenschaften leicht zu erkennende Körper dabei nicht. Es gaben mir aber diese Versuche den Anlass, die Bildungsweise des Pinakon's sowie sein Verhalten nach anderen Richtungen zu untersuchen und diese Untersuchung bildet den Gegenstand des folgenden Kapitels meiner Abhandlung.

[1]) Berl. B. X. 1832.

Ueber die bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acetophenon entstehenden Producte.

Das Verhalten des nascirenden Wasserstoff's auf Acetophenon ist in den letzten Jahren von verschiedenen Chemikern näher studirt worden und ganz besonders waren es Emmerling und Engler[1]), welche sich eingehender mit diesen Untersuchungen beschäftigten. Bei der Hydrogenisation einer weingeistigen Acetophenonlösung mittelst Natriumamalgam erhielten dieselben nach mehrtägiger Einwirkung eine rothbraungefärbte Flüssigkeit, welche mit Wasser versetzt und alsdann mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Letzteren resultirte ein Oel, aus welchem einerseits durch Krystallisation das Acetophenpinakon und anderseits durch fractionirte Destillation der Acetophenalkohol gewonnen wurde. Es waren demnach 2 Reactionen nebeneinander verlaufen:

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO\right)_2 + 2H = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!COH - COH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Acetophenon — Acetophenonpinakon

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + 2H = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CHOH$$

Acetophenon — Acetophenonalkohol

Hiergegen hat nun Buchka[2]) den Einwand erhoben, dass er bei Wiederholung der Versuche von Emmer-

[1]) Berl. B. 1873. S. 1005.

[2]) Ber. B. X. S. 1714.

ling und Engler[1]) über die Reduction des Acetophenon's mittelst Natriumamalgam ausser dem betreffenden Pinakon, kein weiteres Reduction'sproduct erhalten habe und er nimmt auf Grund seiner Versuche an, dass sich der Acetophenonalkohol erst nachträglich durch Zersetzung des Pinakon's beim Erhitzen bilde.

Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und eingehendere Versuche sowohl über die Bildung des Pinakon's, als über dessen Verhalten beim Erwärmen durchgeführt. Zunächst habe ich nach den Angaben von Emmerling und Engler[2]), welche übrigens auch von Buchka benutzt worden sind, Natriumamalgam auf Acetophenon zur Einwirkung gebracht.

180 Gr. reines Acetophenon (Siedepunkt 199°) wurden mit dem etwa 20fachen Volum verdünntem Weingeist zusammengebracht und der Hydrogenisation mittelst Natriumamalgam unterworfen. Schon nach Verlauf von einigen Stunden färbte sich die Flüssigkeit schön roth und nahm bei der weiteren Einwirkung des Natriumamalgam's eine immer dunkler werdende braune Farbe an. Der Versuch wurde jedoch, da die Flüssigkeit nach achttägigem Hydrogenisiren stark alkalisch reagirte, unterbrochen, die gebildete Natronlauge durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) ausgefällt, die schwach saure Lösung von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und nun von Neuem, jedoch nur mit der Hälfte des zuerst angewandten Amalgam's weitere 8 Tage behandelt. Die nunmehr genügend hydrogenisirte weingeistige Acetophenonlösung wurde wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und mit Wasser versetzt. Sofort nahm die Flüssigkeit eine milchige Trübung an und es schieden sich kleine

[1]) Ber. B. IV. S. 147.

[2]) Berl. B. 1873. S. 1005.

Oeltröpfchen aus, welche sich am Boden des Gefässes ansammelten. Die gesammte Flüssigkeit wurde nun mit Aether zweimal ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge filtrirt, der Aether abdestillirt und die letzten Spuren desselben auf dem Wasserbade verdampft. Nach dieser Operation resultirte ein braunes Oel, welches mit etwas Alkohol aufgenommen und mit so viel Wasser versetzt wurde, bis die alkoholische Lösung schwach zu opalisiren begann. Nach einigen Tagen schieden sich an den Wänden des Gefässes kleine Pinakonkryställchen ab und nach Verlauf von etwa 2 Wochen schien die Krystallisation beendet zu sein. Die hierbei erhaltene Ausbeute betrug 8% des angewandten Acetophenon's. Bei einem anderen Versuch, den ich analog diesem ausführte, habe ich das zuerst erhaltene Rohproduct statt mit Alkohol aufzunehmen und mit Wasser zu versetzen, auf dem Wasserbade zu einem dicken Oele eingedampft und dieses lieferte nach Zusatz von etwas Wasser im Vacuum einen zähen Krystallbrei. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle aus Aether verschiedene Mal umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man alsdann Krystalle in Form kurzer Prismen, welche das Aussehen von Würfeln haben. Die Ausbeute betrug hierbei 11% des angewandten Acetophenon's.

Der Schmelzpunkt der so gereinigten Krystalle lag constant bei 120,5°.

Während Emmerling und Engler[1]) bei den Analysen des Pinakon's, dessen Formel $(C_8H_9O)_2$ 79,33% Kohlenstoff und 7,43% Wasserstoff verlangt, den Kohlenstoff immer etwas zu niedrig gefunden haben (79,02 — 78,97 — 79,11%) stimmen meine Analysen besser damit überein.

[1]) Berl. B. 1873. S. 1005.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

1) 0,2442 Gr. Pinakon ergaben bei der Verbrennung im offenen Rohre mit Kupferoxyd: 0,7095 Gr. Kohlensäure und 0,1611 Gr. Wasser.

2) 0,1954 Gr. derselben Substanz lieferten 0,5672 Gr. Kohlensäure und 0,1265 Gr. Wasser, woraus sich berechnen,

Berechnet:	Gefunden:	
C = 79,33	79,23	79,17
H = 7,43	7,33	7,16

Das Pinakon besitzt eine bisher noch nicht constatirte, ausnahmsweise grosse Krystallisationsfähigkeit, so dass es mir gelungen, wohl ausgebildete Krystalle von bis zu 3,2 Gr. Gewicht herzustellen. Wiederholt ausgeführte Messungen ergaben ein quadratisches Prisma und eine Pyramide zweiter Ordnung, je 2 aneinander liegende Flächen der Pyramide bilden einen Kantenwinkel von 136° und 40′. Diese Messungen stimmen mit den früher von Emmerling und Engler[1]) mitgetheilten, die nur mit kleinen Kryställchen ausgeführt werden konnten, trotzdem überein.

Nachdem nun das Pinakon auf beschriebene Weise aus dem Rohproducte entfernt war, kam es mir darauf an in den erhaltenen Mutterlaugen, die noch keiner Erhitzung ausgesetzt waren, das Vorhandensein des von Buchka in Abrede gestellten Alkohol's nachzuweisen. Ich unterwarf die Masse der Destillation und bemerkte, dass ausser viel hochsiedenden Antheilen, welche in dem Oele enthalten waren, etwa $^1/_3$ desselben von 190—205° C. überging. Aus diesem Destillate liess sich durch mehrmalige fractionirte Destillation der Alkohol rein darstellen. Er ist eine farblose, brenzlich riechende, lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 202—203° C. siedet

[1]) Berl. B. X. S. 1714.

und sich mit Wasser nicht mischt; dagegen löst sich derselbe in Alkohol und Aether sehr leicht. Bei der Analyse ergab der Acetophenonalkohol:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

1) 0,2931 Gr. Alkohol gaben mit Kupferoxyd im offenen Rohr verbrannt: 0,8441 Gr. Kohlensäure und 0,2125 Gr. Wasser.

2) 0,3224 Gr. derselben Flüssigkeit lieferten 0,9293 Gr. CO_2 und 0,2358 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 78,68	78,54	78,60
H = 8,19	8,05	8,12

Da diese Analysen gut mit den für Acetophenonalkohol berechneten Werthe übereinstimmen und da ferner alle anderen Eigenschaften dieser Flüssigkeit von der durch Emmerling und Engler[1]) dargestellten nicht im Geringsten abweichen, ist mit Sicherheit anzunehmen, dass sich auch bei meinen Versuchen über die Hydrogenisation des Acetophenon's, ausser dem Pinakon Alkohol gebildet hat.

Hiergegen hat nun Buchka[2]) den Einwand erhoben, dass der Alkohol durch die Erhitzung bei der Destillation aus dem Pinakon erst gebildet werde. Um diesem Einwurfe zu begegnen, habe ich aus einem Theil des noch nicht erhitzten Rückstandes Alkohol unter Ausschluss stärkerer Erhitzung darzustellen versucht. In eine Retorte, welche um eine möglichst constante Temperatur erzielen zu können in ein Oelbad eintauchte, wurde ein Theil des Rückstandes längere Zeit auf 210° erhitzt. Alsbald destillirte eine ölige Flüssigkeit über, die sich

[1]) Berl. B. 1873. S. 1005.

[2]) Berl. B. 1873. X. S. 1714.

beim weiteren Fractioniren als beinahe reinen Acetophenonalkohol erwies. Um jedoch auch dem Einwande zu begegnen, dass vielleicht schon diese Temperatur hinreichend sei, um das Pinakon zersetzen zu können, führte ich einen weiteren Versuch durch. In ein Reagensglas, dessen untere Hälfte in einen Trockenkasten einpaste, wurde etwas Pinakon auf 200°, woselbst die Sublimation desselben begann, erhitzt. Der Thermometer stieg, da die Temperatur nur ganz allmählig gesteigert wurde, erst nach vielen Stunden auf 215°. Während dieser Zeit bildeten sich nur minimale Tröpfchen, die wieder erstarrten und als bei stärkerem Erhitzen (220°) unzersetztes Pinakon sublimirte, zeigte sich trotzdem nur kaum merkbare, geringe Mengen von Flüssigkeit. Also auch hierin kann ich der Ansicht Buchka's nicht zustimmen und muss vielmehr der von Emmerling und Engler aufgestellten Behauptung den Vorzug geben, dass die Entstehung des Alkohol's neben Pinakon durch die Hyrogenisation des Acetophenon's bedingt ist.

Gegen die Auffassung Buchka's spricht ausserdem auch das ganze Verhalten des Pinakon's beim stärkeren Erhitzen. Destillirt man kleine Portionen Pinakon auf freiem Feuer rasch über, so erhält man ein wieder krystallinisch erstarrendes Destillat, ein Beweiss, dass bei Weitem der grösste Theil des Pinakon's bei dieser einmaligen Destillation unzersetzt überdestillirt. Der Schmelzpunkt, der aus dem Destillat erhaltenen Krystalle war der des reinen Pinakon's — (120,5°).

Zersetzungsproducte des Pinakon's beim Erhitzen.

Die Vermuthung, dass sich das Pinakon durch längeres Kochen in Acetophenon und Acetophenonalkohol nach der denkbaren Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix}\!\!>\!COH - COH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix}\!\!>\!CHOH.$$

zersetzen könnte, bestimmten mich auch in dieser Hinsicht eine Reihe von Untersuchungen auszuführen, um womöglich durch analytische Belege diese Voraussetzung zu bestätigen; denn obgleich W. Thörner und Th. Zincke[1]) diese Zersetzung des Pinakon's schon als wahrscheinlich bezeichneten, fehlen bis jetzt noch die strengeren Beweise für diesen Verlauf der Reaction. Wie schon erwähnt, wurde aus dem bei der Hydrogenisation des Acetophenon's erhaltenen Rohproducte einerseits durch Krystallisation das Pinakon und anderseits durch fractionirte Destillation der Acetophenonalkohol erhalten. Es erwies sich jedoch, dass dieses Rohproduct selbst bei der sorgfältigsten Behandlung auf die möglichst günstige Pinakonausbeute immer noch einen grossen Theil dieser Substanz unkrystallisirt enthielt und waren jedenfalls die diesem Rohproducte beigemengten harzigen Bestandtheile die Hauptursache, welche dem vollständigen Auskrystallisiren des Pinakon's hinternd entgegen getreten sind. Es schien mir demnach dieses dickflüssige, noch viel Pinakon enthaltende Oel vollständig geeignet zu untersuchen, ob sich

[1]) Berl. B. 1880. S. 644.

beim längeren Kochen noch eine erhebliche Menge Alkohol daraus gewinnen, bezüglich ob sich dabei in der That Acetophenon nachweisen lasse. Bevor ich jedoch hiermit begann, schien es mir geboten zu constatiren, wie lange überhaupt Pinakon gekocht werden muss, damit dasselbe eine vollständige Zersetzung erleidet, resp. aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht.

5 Gr. krystallisirtes Pinakon wurde in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen 10 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich aus der noch dickflüssigen Masse spiessige Kryställchen aus, deren Schmelzpunkt (120,5°) also genau mit dem des Pinakon's übereinstimmte. Das zehnstündige Kochen war demnach zur Zersetzung des Pinakon's nicht genügend, erst nach neunzigstündigem Kochen, wobei sich Wasser abspaltete, war eine vollständige Zersetzung erfolgt und diese Erfahrung benutzte ich bei den weiteren Versuchen. Zunächst wurden 100 Gr. des bei der Darstellnng des Pinakon's resultirenden, dickflüssigen Oeles, aus welchem vorher auch der Alkohol durch Destillation schon völlig abgeschieden war, 90 Stunden lang in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen gekocht. Das Kühlrohr verschloss ich am oberen Ende mit einem Chlorcalciumrohr, um die äussere feuchte Luft abzuhalten. Trotz dieser Vorsichtsmassregel fing die Masse nach etwa 30 Stunden so stark zu stossen an, dass der Versuch unterbrochen werden musste, um das gebildete Wasser abzudestilliren. Das Kochen wurde nun fortgesetzt und als sich nach Verlauf von 90 Stunden das in dem Oele enthaltene Pinakon vollständig zersetzt hatte, destillirte ich die Hälfte der gesammten Flüssigkeit ab. Das Destillat, welches zum grössten Theil von 200 bis 280° übergegangen war, ergab bei der fractionirten Destillation zum Schluss eine Fraction, deren Siedepunkte zwischen 195 und 205° lagen. Durch oftmaliges sorgfältiges Fractioniren erhielt ich zwei Destillate,

deren Siedepunkte bei 199 und bei 202,5° C. lagen. Wesentlich unterschieden sich die beiden Destillate in ihrem Geruch, während das eine, welches bei 199° überging, angenehm nach Acetophenon riecht, erinnert der brenzliche Geruch des anderen an Acetophenonalkohol. Um jedoch, da die Siedepunkte dieser beiden Flüssigkeiten so nahe beieinander liegen und die Trennung eine sehr schwierige ist, weiter zu constatiren, dass beides doch verschiedene Flüssigkeiten sind, führte ich einige Analysen damit aus.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

1) 0,1322 Gr. des bei 199° übergegangenen Destillates ergab mit Kupferoxyd verbrannt: 0,3855 Gr. Kohlensäure und 0,0770 Gr. Wasser.

2) 0,1763 derselben Flüssigkeit ergab bei der Verbrennung 0,5149 Gr. Kohlensäure und 0,1032 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet für Acetophenon:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 80,00	79,50	79,73
H = 6,66	6,43	6,52

1) 0,2198 Gr. des bei 202° übergegangenen Destillates ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd: 0,6353 Gr. Kohlensäure und 0,1445 Gr. Wasser.

2) 0,2473 Gr. derselben Flüssigkeit ergab bei der Verbrennung 0,7138 Gr. Kohlensäure und 0,1649 Gr. Wasser, woraus sish berechnen:

Berechnet für Acetophenonalkohol:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 78,68	78,84	78,73
H = 8,19	7,28	7,39

Diese Analysen stimmen allerdings nicht genau auf die gewünschten Formeln, vielmehr liegen deren Werthe

zwischen denselben, was bei der schwierigen Trennung innerhalb 3,5° nicht anders erwartet werden konnte. Immerhin jedoch ist durch diese Analysen eine Verschiedenheit dieser beiden Flüssigkeiten dargethan und so konnte ich mich der Gewissheit hingeben, bei Zersetzung des reinen Pinakon's besser stimmende analytische Belege zu erhalten.

Bevor ich jedoch grössere Quantitäten dieser Substanz verarbeitete, schien es mir geboten, zuerst einen Versuch im Kleinen durchzuführen. Von der Beschreibung dieser Untersuchung will ich an dieser Stelle noch absehen, da ich weiter unten genöthigt bin, auf dieselben genauer einzugehen; vielmehr möchte ich nur die Analysen anführen, welche ich mit den dabei erhaltenen beiden Destillaten ausgeführt habe.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1102 Gr. des bei 199° siedenden Antheils ergab mit Kupferoxyd verbrannt im offenen Rohre: 0,3194 Gr. Kohlensäure und 0,0642 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet für Acetophenon:	Gefunden:
C = 80,00%	79,03%
H = 6,66 „	6,44 „

0,1099 Gr. des bei 202° siedenden Destillates ergab bei der Verbrennung: 0,3179 Gr. Kohlensäure und 0,0679 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet für Acetophenonalkohol:	Gefunden:
C = 78,68%	78,89%
H = 8,19 „	6,86 „

Als ich mich nun auch durch diese Analysen genügend überzeugt hatte, dass ein mit mehr Substanz angestellter Versuch günstigere Resultate liefern müsse, schmolz ich 60 Gr. reines krystallisirtes Pinakon in einem Kölbchen, welches mit einem Kühlrohr versehen

war. Die geschmolzene Masse wurde nun stark gekocht, wobei ich wieder dieselben Beobachtungen wie beim Kochen der unreinen Substanz machte. Nach neunzigstündigem Kochen schien die vollständige Zersetzung eingetreten zu sein und das vorher feste Pinakon war nunmehr in ein dickflüssiges Oel umgestaltet, welches der Destillation unterworfen und bis 280° abdestillirt in der Vorlage eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem, an Acetophenon erinnernden Geruch lieferte. Durch sorgfältiges Fractioniren erhielt ich aus diesen Destillaten zwei fast ganz farblose Flüssigkeiten, welche wieder die Siedepunkte 199 und 202,5° besassen.

Die mit diesen Flüssigkeiten ausgeführten Analysen ergaben:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

1) 0,1983 Gr. des bei 199° übergegangenen Destillates ergab mit Kupferoxyd verbrannt: 0,5794 Gr. Kohlensäure und 0,1162 Gr. Wasser.
2) 0,2380 Gr. derselben Flüssigkeit lieferte: 0,6959 Gr. Kohlensäure und 0,1408 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet für Acetophenon:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 80,00%	79,67	79,74%
H = 6,66 „	6,50	6,55 „

1) 0,2930 Gr. des bei 202° siedenden Destillates ergab bei der Verbrennung: 0,8436 Gr. Kohlensäure und 0,2090 Gr. Wasser.
2) 0,2512 Gr. derselben Flüssigkeit lieferte: 0,7225 Gr. Kohlensäure und 0,1830 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet für Acetophenonalkohol:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 78,68%	78,49	78,42%
H = 8,19 „	7,91	8,08 „

Wie aus diesen Analysen ersichtlich, stimmen die

Zahlen mit den erwarteten Formeln schon genügend überein.

Um jedoch zweifellos die Identität des bei der Zersetzung des Pinakon's erhaltenen Destillate vom Siedepunkt 199° mit dem wirklichen Acetophenon nachzuweisen, suchte ich nach der von C. Engler und H. E. Berthold[1]) beschriebenen Methode jene Flüssigkeit durch Wasserabspaltung mittelst Salzsäure in Triphenylbenzol umzuwandeln nach der Gleichung:

$$(C_6H_5 - CO - CH_3)_3 = C_6H_3(C_6H_5)_3 + 3\,H_2O.$$

In 15 Gr. d. bei 199° siedenden Zersetzungsproductes des Pinakon's wurden 5 Tage, täglich 1 Stunde lang vollständig trockene Salzsäure geleitet. Schon nach $^1/_2$ stündiger Einwirkung bräunte sich die Flüssigkeit unter schwacher Erwärmung; nach Verlauf von einigen Tagen schieden sich bei einer Temperatur von 35° kleine gelb gefärbte Kryställchen aus, welche von der Mutterlauge getrennt und aus Aether umkrystallisirt wurden. Die nun von Neuem mit Salzsäure behandelte Mutterlauge schied nach einigen Tagen wiederum Krystallnadeln aus und in derselben Weise erhielt ich eine dritte und vierte Ausscheidung. Die gesammte Ausbeute dieses Rohproductes betrug 55% des angewandten Acetophenon's und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung schöne, fast farblose, dem rhombischen System angehörigen Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 169—170° lag.

Die mit dieser Substanz angestellten Analysen lieferten folgende Zahlen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2388 Gr. der Substanz lieferten: 0,8230 Gr. Kohlensäure und 0,1300 Gr. Wasser, woraus sich berechnen:

Berechnet für Triphenylbenzol:	Gefunden:
C = 94,12%	93,97%
H = 5,88 „	6,03 „

[1]) Berl. B. 1874. S. 1123.

Da die gefundenen Werthe der Formel C_8H_6 entsprechen und da alle anderen Eigenschaften dieses Körpers vollständig mit denen des Triphenylbenzol's übereinstimmen, war mit Sicherheit anzunehmen, dass das zur Darstellung dieser Krystalle angewandte Zersetzungsproduct des Pinakon's Acetophenon gewesen sein muss.

Wiederholte Krystallisationsversuche, die ich mit dem Triphenylbenzol anstellte, ergaben rechtwinklige Platten des rhombischen System's und zeigten bei der Messung die Winkel, welche die Tafeln und Prismenflächen miteinander bilden, dieselben Werthe, wie Engler und H. E. Berthold[1]) angaben. Bei einzelnen Versuchen krystallisirten jedoch längliche, sechsseitige Säulen aus, deren Längsrichtung mit der Achse des Prismas zusammen fielen.

Ueber die Maximalausbeute an Pinakon.

Es schien mir noch von besonderem Interesse zu constatiren, welches Verhältniss zwischen Acetophenon und Weingeist eingehalten werden müsse, um eine möglichst günstige Pinakonausbeute zu erhalten, da ich bei mehreren Versuchen stets verschiedene Resultate bekam, obgleich stets mit gleichen Gewichtstheilen Acetophenon gearbeitet wurde.

10 Gr. Acetophenon wurden in dem zehnfachen Volum 70%tigem Alkohol gelöst und mittelst 80 Gr. 5%tigem Natriumamalgam, wovon ich jeden Tag 10 Gr. zur Lösung fügte, der Hydrogenisation unterworfen. Nach achttägigem Einwirken und nachdem die Flüssigkeit genau so behandelt worden war, wie ich schon bei der Darstellung des Pinakons angeführt habe, liessen sich aus dem Rohproducte 1,52 Gr. Pinakon auskrystallisiren,

[1]) Berl. B. 1874. S. 1124.

was eine relativ gute Ausbeute zu nennen ist. Gleichzeitig stellte ich nun noch zwei weitere Versuche an, die sich vom Ersteren nur in dem Verhältniss von Acetophenon und Alkohol unterschieden; diesesmal wandte ich statt des zehnfachen Volum's 70%tigem Alkohol, das 20- und 30fache an. Die sonst unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche ergaben nicht 1,52 Gr., sondern lieferten nur 1,43 und 1,10 Gr. reines Pinakon. Da mir ausserdem bei allen bis dahin ausgeführten Versuchen aufgefallen war, dass bei Anwendung von weniger Alkohol immer mehr Pinakon und weniger Acetophenonalkohol entstand, während eine mit Weingeist verdünntere Lösung gerade das umgekehrte Resultat lieferte, darf nun als festgestellt betrachtet werden, dass das Pinakon in um so grösserer Menge entsteht, je weniger Alkohol im Verhältniss zum Acetophenon zur Anwendung kommt.

Löslichkeit des Pinakon's in Wasser.

Da über die Löslichkeit des Pinakon's im Wasser Angaben nicht existiren, habe ich zwei dahingehende Versuche zur Ausführung gebracht. Es wurden 0,5 Gr. dieser Substanz in einem Kölbchen mit 15cc Wasser drei Stunden lang auf 50° erhitzt. Die Temperatur wurde alsdann unter oftmaligem Umschütteln bis auf 20° sinken gelassen. 10cc der bei gleicher Temperatur einige Zeit erhaltene und dann abfiltrirten Flüssigkeit hinterliessen nach dem Abdampfen des Wasser's im Platintiegel 0,0035 Gr. Pinakon; demnach lösen sich in einem Liter Wasser bei 20° C. 0,35 Gr. dieser Krystalle. Ein Controlversuch, den ich mit etwas mehr Substanz ausführte, ergab pro Liter 0,355 Gr.